



D 3

①9 **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 42 735 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁷:
G 01 N 27/403

②1 Aktenzeichen: 198 42 735.2
②2 Anmeldetag: 18. 9. 1998
④3 Offenlegungstag: 23. 3. 2000

DE 198 42 735 A 1

⑦1 Anmelder:
Voß, Torsten, 23996 Bad Kleinen, DE; Thelemann,
Torsten, 99310 Arnstadt, DE

⑦4 Vertreter:
Rother, B., Dipl.-Ing. Pat.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw.,
18059 Rostock

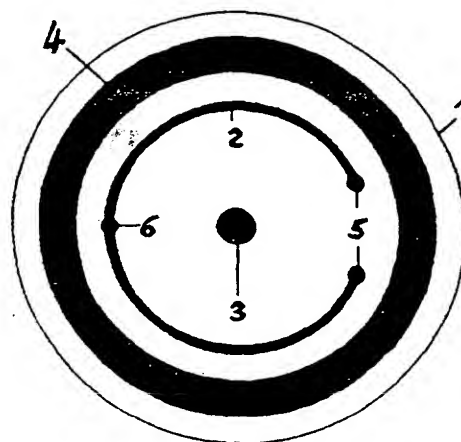
⑦2 Erfinder:
gleich Anmelder

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Elektrochemischer Sensor mit direkt elektrisch heizbaren Elektrodenflächen

⑤7 Die Erfindung betrifft einen elektrochemischen Sensor mit direkt elektrisch heizbaren Elektrodenflächen. Der Sensor ist aufgrund seiner zweidimensionalen, planaren Struktur einfach und reproduzierbar herzustellen und deshalb für eine industrielle Fertigung sehr gut geeignet. Die Sensoroberfläche ist eben und läßt sich deshalb gut durch herkömmliches Polieren mit Diamantsuspension reinigen. Darüber hinaus ist die planare Oberfläche besonders für Anwendungen in strömenden Elektrolyten geeignet, da das ideale Strömungsverhalten der Lösung nur geringfügig beeinflusst wird. So ist die kreissymmetrische Variante (siehe Figur 2) speziell für die Anwendung als Wall-Jet-Detektor in der Fließinjektionsanalyse (FIA) oder in der Batch-Injektions-Analyse (BIA) konzipiert.

Die Keramik, die Elektroden und die Glasisolationen sind gegenüber den meisten Lösungsmitteln inert und können deshalb auch in chemisch aggressiven Lösungen verwendet werden. Der Sensor ist aufgrund seiner kompakten Ausführung sehr robust gegenüber mechanischen Belastungen. Die im Vergleich zu anderen Keramiken bzw. sonstigen Trägermaterialien gute Wärmeleitfähigkeit der Mehrlagenkeramik ist im Hinblick auf das Meßprinzip von großem Vorteil. Die Verwendung einer Mehrebenenkeramik anstatt einer herkömmlichen Keramik erlaubt die einfache Herstellung der Durchkontaktierungen, welche einen problemlosen elektrischen Anschluß der Elektroden auf der Rückseite, d.h. der Lösungsmittel abgewandten Seite, ermöglichen.



DE 198 42 735 A 1

BEST-AVAILABLE COPY

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen elektrochemischen Sensor mit direkt elektrisch heizbaren Elektrodenflächen.

Die Erfindung wird für elektrochemische Messungen angewendet. Das Haupteinsatzgebiet ist die durch einen Temperaturpuls modulierte Voltammetrie (TPV – Temperature Pulse Voltammetry), d. h. elektrochemische Messungen werden an direkt elektrisch geheizten Elektroden zum Nachweis von Stoffen bzw. deren Zustand in Lösung, zur Bestimmung der Konzentration von Stoffen in Lösungen bzw. zur Ermittlung thermodynamischer und/oder kinetischer Parameter der elektrochemischen Reaktion an der Elektrodenoberfläche durchgeführt.

Die Voltammetrie ist eine häufig eingesetzte elektrochemische Meßmethode. Die Stromänderungen, die in einer elektrochemischen Meßzelle zwischen Festkörperelektroden bei zeitlich veränderten Spannungen auftreten, werden ausgewertet. Die Genauigkeit dieser Messungen kann durch eine Temperaturerhöhung an der Elektrodenoberfläche verbessert werden. Bisher war diese Temperaturerhöhung durch den Siedepunkt des Lösungsmittels begrenzt. Mit dem im Patent DE 195 43 060 A1 beschriebenen Verfahren zur elektrochemischen Messung an direkt geheizten Elektroden wird diese Begrenzung durch kurzes impulsartiges Aufheizen der Elektroden mit starken hochfrequentem Wechselstrom umgangen. Die praktische Realisierung dieser neuen Meßmethode erfolgte bisher lediglich unter Laborbedingungen mittels zweier gleichartiger drahtförmiger Elektrodenkörper. Praktisch wurden dazu 25 µm dünne Platin- oder Golddrähte als Elektrodenmaterial verwendet.

Dieser Meßaufbau hat den Nachteil, daß er mechanisch anfällig und daher nur für den Laborbetrieb geeignet ist. Auch ist er nicht für eine eventuelle kommerzielle Nutzung, verbunden mit der Herstellung größerer Stückzahlen, geeignet.

Im Hinblick auf andere Meßmethoden sind elektrochemische Sensoren auf einem Keramiksubstrat für viele Anwendungen Stand der Technik. Vorwiegend werden herkömmliche Keramiken verwendet, für einige spezielle Anwendungen auch Mehrlagenkeramiken. Die für den Sensor benutzte spezielle Mehrlagenkeramik LTCC (Low Temperature Cofired Ceramic) wird bereits für einige Sensorapplikationen verwendet.

Der in dem Patentanspruch angegebenen Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen praktikablen, leicht herstellbaren, gut reproduzierbaren und für kommerzielle Anwendungen geeigneten Sensor für TPV-Messungen zu realisieren. Der Sensor soll mechanisch robust und leicht zu reinigen sein, sowie das Strömungsverhalten der Lösung nur wenig beeinflussen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß:

- die Sensorrealisierung in Mehrebenenkeramik (LTCC) ausgeführt wird und
- die Elektroden als Flächenelektroden mit den Methoden der Dickschichttechnik auf der Keramik aufgebracht werden,
- der elektrische Kontakt zu den Anschlußpads auf der Rückseite des Substrates mit Hilfe von Durchkontaktierungen erfolgt.

Der Sensor ist aufgrund seiner zweidimensionalen, planaren Struktur einfach und reproduzierbar herzustellen und deshalb für eine industrielle Fertigung sehr gut geeignet. Die Sensoroberfläche ist eben und läßt sich deshalb gut durch herkömmliches Polieren mit Diamantsuspensionen reinigen. Darüber hinaus ist die planare Oberfläche besonders für

Anwendungen in strömenden Elektrolyten geeignet, da das ideale Strömungsverhalten der Lösung nur geringfügig beeinflusst wird. So ist die kreissymmetrische Variante (siehe Fig. 2) speziell für die Anwendung als Wall-Jet-Detektor in der Fließinjektionsanalyse (FIA) oder in der Batch-Injektions-Analyse (BIA) konzipiert.

Die Keramik, die Elektroden und die Glasisolationen sind gegenüber den meisten Lösungsmitteln inert und können deshalb auch in chemisch aggressiven Lösungen verwendet werden. Der Sensor ist aufgrund seiner kompakten Ausführung sehr robust gegenüber mechanischen Belastungen. Die im Vergleich zu anderen Keramiken bzw. sonstigen Trägermaterialien gute Wärmeleitfähigkeit der Mehrlagenkeramik ist im Hinblick auf das Meßprinzip von großem Vorteil. Die Verwendung einer Mehrebenenkeramik anstatt einer herkömmlichen Keramik erlaubt die einfache Herstellung der Durchkontaktierungen, welche einen problemlosen elektrischen Anschluß der Elektroden auf der Rückseite, d. h. der Lösungsmittel abgewandten Seite, ermöglichen.

Der Vorteil der Erfindung besteht darin, daß der Sensor aufgrund seiner zweidimensionalen, planaren Struktur einfach und reproduzierbar herzustellen und deshalb für eine industrielle Fertigung sehr gut geeignet ist. Die Sensoroberfläche ist eben und läßt sich deshalb gut durch herkömmliches Polieren mit Diamantsuspensionen reinigen. Darüber hinaus ist die planare Oberfläche besonders für Anwendungen in strömenden Elektrolyten geeignet, da das ideale Strömungsverhalten der Lösung nur geringfügig beeinflusst wird. So ist die kreissymmetrische Variante (siehe Fig. 2) speziell für die Anwendung als Wall-Jet-Detektor in der Fließinjektionsanalyse (FIA) oder in der Batch-Injektions-Analyse (BIA) konzipiert.

Die Keramik, die Elektroden und die Glasisolationen sind gegenüber den meisten Lösungsmitteln inert und können deshalb auch in chemisch aggressiven Lösungen verwendet werden. Der Sensor ist aufgrund seiner kompakten Ausführung sehr robust gegenüber mechanischen Belastungen. Die im Vergleich zu anderen Keramiken bzw. sonstigen Trägermaterialien gute Wärmeleitfähigkeit der Mehrlagenkeramik ist im Hinblick auf das Meßprinzip von großem Vorteil. Die Verwendung einer Mehrebenenkeramik anstatt einer herkömmlichen Keramik erlaubt die einfache Herstellung der Durchkontaktierungen, welche einen problemlosen elektrischen Anschluß der Elektroden auf der Rückseite, d. h. der Lösungsmittel abgewandten Seite, ermöglichen.

Die Erfindung wird an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 Darstellung des Sensors als Aufsicht – ohne Glasur,

Fig. 2 Darstellung des Sensors als Aufsicht,

Fig. 3 Schnittdarstellung entsprechend Schnittebene X-X in Fig. 2,

Fig. 4 Schnittdarstellung entsprechend Schnittebene Y-Y in Fig. 3.

Die Fig. 1 zeigt, daß sich die Elektroden des Sensors auf der Oberfläche einer Mehrlagenkeramik **1** befinden. Die geometrisch exakt symmetrische Arbeitselektrode **2** ist als nicht vollständig geschlossener Kreisring gestaltet. Sie besteht vorzugsweise aus einer metallischen Schicht (z. B. Platin, Gold, Quecksilber) oder Kohlenstoff. Die Arbeitselektrode **2** besitzt drei elektrische Anschlüsse, die der Zuführung des Heizstromes **5** und der Verbindung mit einem Potentiostat **6** dienen. Die Referenzelektrode **3** – vorzugsweise Ag/AgCl – ist als Kreisfläche und die Pt-Gegenelektrode **4** als geschlossener Kreisring ausgeführt.

Die Fig. 2 zeigt, daß die elektrischen Anschlüsse der Arbeitselektrode zur Symmetrieverbesserung und zur Isolation der beim Pulsheizen kälteren Kontaktstellen mit einer Glasur

sur 7 abgedeckt werden.

Die Fig. 3 zeigt eine Schnittdarstellung der Fig. 2 entlang der X-X-Achse aus Blickrichtung der Pfeile. Es ist ersichtlich, daß zur Verbindung der Elektroden 2; 3; 4 mit den auf der Rückseite der Mehrlagenkeramik 1 befindlichen Anschlußpads (9) fünf Durchkontaktierungen (Vias) 8 dienen.

Die Fig. 4 zeigt eine Schnittdarstellung der Fig. 3 entlang der Y-Y-Achse aus Blickrichtung der Pfeile. Es sind die fünf Durchkontaktierungen (Vias) 8 zu erkennen, die den elektrischen Kontakt zwischen den Elektroden 2; 3; 4 auf der Oberseite der Mehrlagenschichtkeramik 1 und den Anschlußpads 9 auf der Rückseite herstellen.

führungsvariante nach Patentanspruch 1 hinzugefügt werden.

3. Elektrochemischer Sensor nach Anspruch 1 und 2 ist dadurch gekennzeichnet, daß die elektrische Verbindung der Elektroden mit den auf der Rückseite der Mehrlagenkeramik (1) befindlichen Anschlußpads (9) mit Durchkontaktierungen (Vias) (8) realisiert sind.

4. Elektrochemischer Sensor nach Anspruch 1 und 2 ist dadurch gekennzeichnet, daß die Isolation der Durchkontaktierungen (Vias) (8) auf der Sensoroberfläche durch eine Glasur (7) erfolgt.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

Patentansprüche

1. Elektrochemischer Sensor mit direkt elektrisch heizbaren Elektrodenflächen, der durch Siebdrucktechnik auf einer Mehrlagenkeramik (1) hergestellt wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß:

- 1) sich die Elektroden (2; 3; 4), die durch Siebdruck hergestellt werden, auf der Oberfläche einer Mehrlagenkeramik (1) befinden,
- 2) die Ausführungsvariante eins mindestens eine Arbeitselektrode (2), mindestens eine Gegenelektrode (4) und mindestens eine Referenzelektrode (3) konzentrisch auf der Oberfläche der Mehrlagenkeramik (1) vorhanden sind,

2.1) die Arbeitselektrode (2) eine symmetrische Geometrie - vorzugsweise als nicht vollständig geschlossener Kreisring aufweist und aus einer metallischen Schicht oder Kohlenstoff besteht,

2.2) die Arbeitselektrode mindestens drei elektrische Anschlüsse (5; 6) besitzt; zwei Anschlüsse (5) für den Heizstrom und einen Anschluß (6) für die Potentialmessung als Mittelabgriff,

2.3) die Gegenelektrode (4) vorzugsweise als geschlossener Kreisring ausgeführt ist und aus einer metallischen Schicht oder Kohlenstoff besteht,

2.4) die Gegenelektrode (4) mindestens einen elektrischen Anschluß (10) besitzt,

2.5) die Referenzelektrode (3) vorzugsweise als Kreisfläche ausgeführt ist und mindestens einen elektrischen Anschluß (11) besitzt

2. Elektrochemischer Sensor mit direkt elektrisch heizbaren Elektrodenflächen, der durch Siebdrucktechnik auf einer Mehrlagenkeramik (1) hergestellt wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß:

- 1) sich die Elektroden (2; 3; 4), die durch Siebdrucktechnik hergestellt werden, auf der Oberfläche einer Mehrlagenkeramik (1) befinden,
- 2) die Ausführungsvariante zwei mindestens eine Arbeitselektrode auf der Oberfläche der Mehrlagenkeramik (1) besitzt,

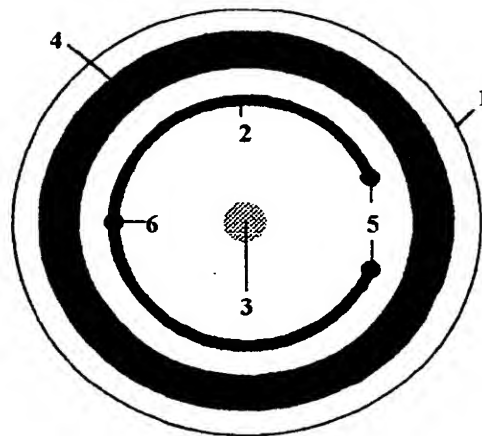
2.1) die Arbeitselektrode (2) eine symmetrische Geometrie - vorzugsweise als nicht vollständig geschlossener Kreisring aufweist und aus einer metallischen Schicht oder Kohlenstoff besteht,

2.2) die Arbeitselektrode mindestens drei elektrische Anschlüsse (5; 6) besitzt; zwei Anschlüsse (5) für den Heizstrom und einen Anschluß (6) für die Potentialmessung als Mittelabgriff,

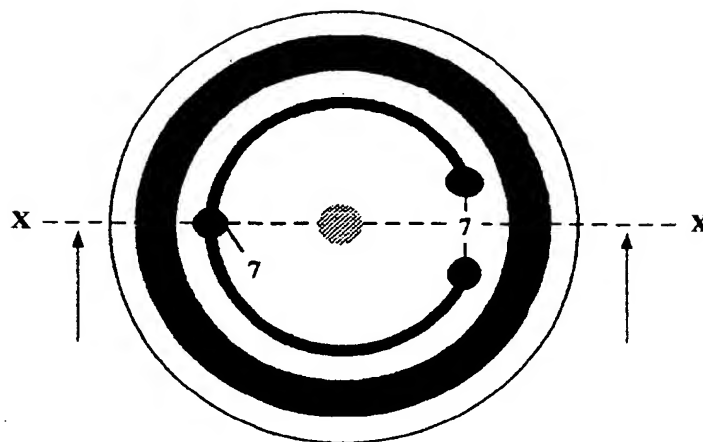
2.3) die Gegenelektrode (4) oder die Referenzelektrode (3) optional entsprechend Aus-

- Leerseite -

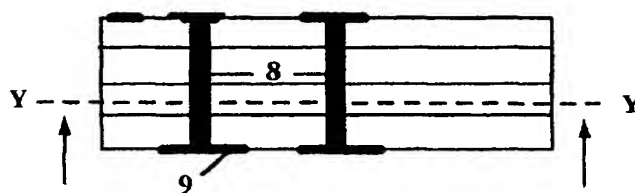
BEST AVAILABLE COPY



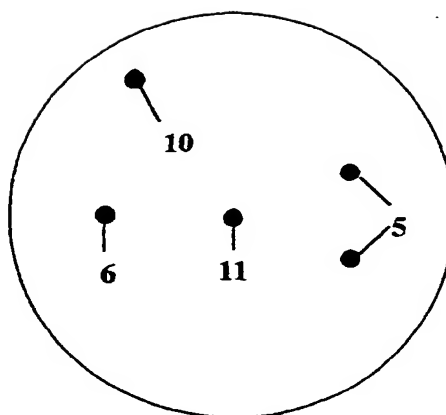
Figur 1:



Figur 2:



Figur 3:



Figur 4: